

⑨ Int. Cl.
C 08 K

⑩ 日本分類
26 C 1
25 H 72
25 H 71
26 D 792

日本国特許庁

⑪ 特許出願公告

昭46-3389

⑫ 特許公報

⑬ 公告 昭和46年(1971)1月27日

発明の数 1

(全7頁)

1

⑭ メルカプタン末端停止ポリエーテルの製造法

⑮ 特 願 昭41-19540

⑯ 出 願 昭41(1966)3月28日

優先権主張 ⑰ 1965年3月29日 ⑱ アメリカ5
カ国 ⑲ 443699

⑳ 発 明 者 レスター・モーリス

アメリカ合衆国カリフォルニア州
エンシノ・コッター・ブレイス
16954

同 ロン・エドウィン・トムプソン

アメリカ合衆国カリフォルニア州
カノガ・パーク・グレンヤム・ア
ヴエニュー20611同 アーヴィン・フィリップ・シーグ
マンアメリカ合衆国カリフォルニア州
エンシノ・グリムス・ブレイス
4554

㉑ 出 願 人 プロダクツ・リサーチ・エンド・

ケミカル・コーポレーション

アメリカ合衆国カリフォルニア州
バーバンク市エムパイヤ・アヴエ
ニュー2919

代 理 人 特許士 安達世隆 外1名

発明の詳細な説明

本発明はメルカプタン末端停止液体重合体、およびその製造法およびそれより作つた固体エラストマーに関する。更に詳細には本発明はポリアル

キレンオキサイドを含有する多価アルコールより誘導されたメルカプタン末端停止液体ポリエーテルに関する。

大気雰囲気中で固体のゴム状エラストマーに加硫または硬化する能力を有する有機液体材料は広い範囲の用途、特に酸素、オゾン、有機溶媒、油および燃料に対する抵抗性が要求される密封剤、保護被覆および接着剤の形成に価値を有すること

2

が判つている。経済的考慮は二つの型、即ちメルカプタン末端停止ポリサルファイドおよびポリウレタンにかかる有機材料の使用を限定している。

しかしながらメルカプタン末端停止液体ポリサルファイドの製造は高価な装置および高価な処理工程を含んでいる。代表的な合成においては、ポリクロロエーテルと四硫化ソーダの混合物を水中に乳化して固分散液を形成し、これを次いで選択したメルカプタンを導入することによって照重合して平衡混合物を形成せしめる。生成物は次いで洗浄して乾燥する。得られる収率は非常に低く、一般には加えた成分の約50%台である。

ポリウレタンの使用は付随的欠点、即ちブライマーの必要およびポリウレタンが水の存在下にブローする傾向を同様に受ける。

本発明は新規な液体重合体および安価な処理装置を用い、かつ卓越した変換効率で非常に高収率を生ずる液体重合体の新規な製造法を提供する。生成物の着色は異常な程度低く、かつメルカプタン臭がない。本発明の液体重合体から作つた新規な硬化したエラストマーはすぐれた接着性、すぐれた耐水、耐候および耐熱性と、他の性質、例えば熱軟化、圧縮セットおよび炭化水素に対する抵抗を示す。

本発明はまた新規な反応性中間体化合物およびその製造法を提供し、この中間体は反応性変性基を含有する化合物と反応する能力を有し、後述する新規な液体ポリエーテルを作る。

従つて本発明の目的はポリアルキレンオキサイドを含有する多価アルコールより誘導されたメルカプタン末端停止液体ポリエーテルを提供することにある。

本発明の他の目的は安価な処理装置と、原則の低い処理工程を用いて高変換効率、高収率でメルカプタン末端停止液体ポリエーテルを製造する方法を提供することにある。

本発明の他の目的はすぐれた着色度と臭気特性を有し、すぐれた耐水、耐候および耐熱性を示す

(2)

特公 昭 46-3389

3

エラストマーに硬化する能力を有するメルカプタン末端停止液体ポリエーテルを提供することにある。

本発明の他の目的はメルカプタン末端停止液体ポリエーテルの製造に有用なポリアルキレンオキササイドを含有する多価アルコールから誘導された反応性中間体化合物およびその製造法を提供することにある。

他の目的はメルカプタン末端停止液体ポリエーテルを硬化する方法および、それより作つた、すぐれた性質即ちすぐれた接着性および熱硬化、圧縮セット、酸素、オゾン、有機溶媒、油および燃料に対する抵抗を有するゴム状エラストマーを提供することにある。

他の目的は反応性官能基を含有する化合物をポリアルキレングリコールより誘導された反応性ハロゲン化中間体化合物と反応することによつて作つたメルカプタン末端停止液体ポリエーテルを提供することにある。

本発明は一般式 $R-(A-O-B(SH)_{m-1})_n$ (式中 R は 2~4 価の炭素原子数 2 乃至 6 を有する飽和脂肪族炭化水素残基を示し、 A は循環単位約 2 乃至 200 を有し、各単位中に 2 乃至 4 の炭素原子数を有するポリアルキレンオキササイド単位を示し、 B は $B(X)_m$ (ここに X はハロゲンを示し、 m は 2 乃至 4 の整数を示す) の脱ハロゲン化から生ずるハロゲン置換有機化合物 $B(X)_m$ 中の有縫残基を示し、 O は酸素を示し、 SH はメルカプト基を示し、 n は 2 乃至 4 の整数を示す) を有するメルカプタン末端停止液体ポリエーテルを提供する。

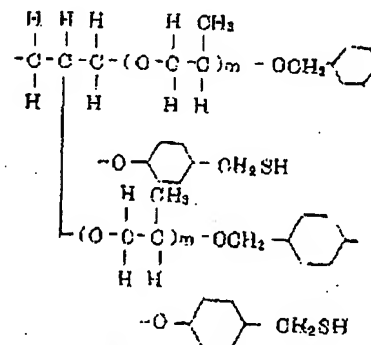
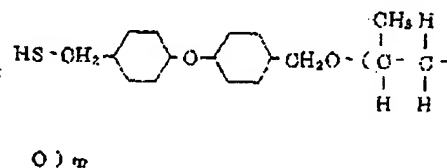
本発明の方法は金属または金属水素化合物、好ましくはアルカリ金属を分散液の形で一般式

$R(A-OH)_n$ (式中 R 、 A および n は前述したとおりである) を有するポリアルキレンオキササイドを含有する多価アルコール好ましくはジオールまたはトリオールと反応せしめて金属アルコキサイドを形成せしめる。次いでこのアルコキサイドを活性ポリハロゲン置換有機化合物と反応せしめて活性ハロゲン誘導体を作る。この有機化合物は約 60℃ (140°F) を越えない温度で 24 時間を超えない時間で上記アルコキサイド、例えばポリアルキレンオキササイド含有多価アルコールのカリウム塩と本質的に完全に反応する少なくとも 2 個のハロゲン原子を含有する任意のハロゲン化

合物でよい。ハロゲン誘導体を次いでチオ尿素または硫化水素ナトリウムと反応せしめ、チオ尿素と反応させたときは得られる硫黄含有ハロゲン塩を好ましくは苛性溶液で加水分解してメルカプタンとする。過剰のアルカリは酸で中和し、生成物はフィルタープレスをとおして熱濾過するのが好ましい。

所望によつて何れの化合物も過剰に使用しうるが各反応成分は理論量で使用する。

本発明を以下に示す実施例における好ましい実施態様の製造例と関連して説明するが、これに限定するものではない。式



(式中 m は 3 4 に等しい (そして約 2 乃至 50 の範囲であることができる)) を有するメルカプタン末端停止ポリエーテルは次の方法で作つた。

実施例 1 の A ナトリウムアルコキサイドの製造
ターフエニル (1,4-ジフェニルベンゼン、モンサント、ケミカル・コムパニー製、HB-40) 715g を 121℃ (250°F) に加熱し、2.75g のアルミニウムオクトエート中で攪拌し、高速撹拌機上でナトリウム金属 382g を加えてナトリウム分散液を作つた。別の器およびジャケット付容器に分子量 5667 のグリセリンとポリプロピレングリコールとの反応生成物 (ユニオン・カーバイド・アンド・カーボン製ニアックス・トリオール・LHT 28) 1889g および前記ナトリウム分散液 72g を仕込んだ。ナトリウムが溶解するまで約 2 時間攪拌した。温度は約 60~80

(4)

特公 昭 46-3389

7

3

性二酸化鉛と混合したとき非常に急速に硬化した。

ポリプロピレングリコールの外に、異なる分子量のジオールのみならずトリオールおよび他のポリオールもアルカリ金属アルコキシサイドの製造に使用でき好結果が得られる。二級アルコールは約56℃(約150°F)以上の温度で使用できないことが判つたことから一級アルコールが好ましいのであるが、一級アルコールの外に二級アルコールも使用しうる。またある場合には脂肪性モノグリセライドおよび低級アルコールのモノ脂肪性エステルも使用できる。好ましい原料はポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールおよびポリブチレングリコールである。

特定の反応性を要求するときはアルコキシサイド塩はカリウムまたはリチウムから作ることができる。他の金属、例えばアルミニウムのみならず金属水素化物もポリアルキレンオキシサイドグリコールと反応させるため使用できる。

好適なポリハロゲン置換有機化合物はポリアルキレンオキシサイドグリコールのカリウム塩でその反応性を試験することにより測定できる。本質的に完全な反応は約60℃(140°F)またはそれ以下で、24時間またはそれ以下で行なうべきである。他の適当なポリハロゲン有機化合物の例にはジブromoエチレン、ブromoクロロエチレンおよびジブromoメタン、トリクロロエチレン；1・1・2-トリクロロエタン；1・1・1-トリクロロエタン；1・2・3-トリクロロプロパンおよび1・2・3-トリブromoプロパンがある。ハロゲンの活性度が等しくないポリハロゲン化合物の組み合わせは特に望ましい。

アルコキシサイドのハロゲン誘導体は、反応性変性基例えば硫黄含有化合物を含有する化合物と容易に結合する高反応性中間体を作り、非常に望ましい性質を有する置換体化合物を作る。

チオ尿素および置換チオ尿素の外に、使用しうる他の硫黄保持供与体の例には硫黄水素ナトリウムがある。

チオ尿素を用いたときの加水分解は任意の適当なアルカリまたは酸化合物で達成しうる。加水分解および中和が完了すると、生成物はフィルタープレスをとおして乾燥する。乾燥の代わりにもし所望ならば熱水または冷水を加え、全可溶性副生物を溶解し、材料を遠心分離できる。もし所望ならば処理を容易にするため可塑剤または溶媒の

少量添加もできる。

本発明のメルカプタン末端停止ポリエーテルはゴム状エラストマーに硬化でき、分子量は約1000乃至約15000またはそれ以上に変えうる。例えば上述した如きポリプロピレングリコールとジ-

(クロロメチル)-ジブエニルオキシサイドとから作つた好ましい重合体は、分子量約7500を有する。ポリエーテルの粘度は約50センチポアズ乃至約100000センチポアズで変化しうる。この液体ポリエーテルは皮革、布および木材材料の含浸にあつて、可溶性硬化剤とともに使用しうる。これらはゴム状エラストマーの特性を有する材料に硬化しうる。ポリエーテルは充填材、補強材料および変性樹脂およびプラスチックと混合でき、密封剤、カスティング混合物、被覆および接着剤として使用できる。例えばそれらは航空機の加圧化にあたり金属間面の密封剤として、空気およびガスダスト中の密封剤として、ガソリン受器および容器中の保護ライニングとして接着剤と

して、および多くの他の有用な用途に使用できる。硬化した組成物の物理的および化学的性質を変化させて、それに充填材料、線料、補強剤、樹脂、可塑剤等を加えることにより付与すべき特別の用途および付与方法に最も適した生成物を作ること

ができる。これらはローラーミル、またはベイントミルの如き適当なミル上で液体重合体中に混合でき、硬化剤はその後任意の適当な方法で混入しうる。メルカプタン末端停止ポリエーテルは広い範囲の硬化剤で硬化でき、異なる型の硬化剤とともに使用できる。それらは硬化剤例えば二酸化鉛または過酸化鉛等の如き硬化剤を充填材、補強材料等と前もつて別に混合した基材重合体に加え、それと硬化剤を完全に混合して使用直前に硬化を開始させる系で利用しうる。あるいは基材重合体組成物を無水条件下に硬化剤と予備混合し、次いで使用直前に水または有機溶媒の如き溶媒を加え、予備混合組成物と混合することとできる。これについては米国特許第2466963号および第

2787608号明細書を参照されたい。本発明のポリエーテルは、米国特許第3225017号明細書に従つて攪拌することなく完全に硬化しうる安定な吸湿性液体組成物の一部に最も有利に使用できる。

一部として用いるにあつては、水分の存在に

(5)

特公 昭 46-3389

9

10

よつて活性化される重合体のための潜在硬化剤を重合体内に完全に分散させる。同様に周囲より湿分を吸引もしくは吸収し、硬化剤によつて重合体の硬化を速めるようにした水溶性潮解促進剤を重合体内に完全に分散させる。重合体は湿分を除去するため始めに乾燥してもよく、あるいは好ましくは潮解促進剤は重合体を乾燥するための乾燥剤としてもよい。あるいは重合体はその中に、重合体を乾燥し、周囲より湿分を吸引および吸収し、湿分の存在下に活性化したとき重合体を硬化し、重合体の硬化を速めるようにした単一乾燥、潮解、潜在硬化および促進剤を完全に分散させることもできる。かかる状態は通常の湿度の大気の如き湿分を含むガスまたは水も含む。

本発明の組成物を適当な場所に単に付着せしめ、次に湿分のみを含有する周囲雰囲気とその表面を接触させて単に硬化することにより、在来の硬化方法に必要な混合工程および混合装置は省略でき、混合工程から生ずる硬化したエラストマー中の空気気泡の形成は除去される。更に、この組成物は単一の適当な容器中に包装でき、それを使用する場所に直接適用できる。適切な場所に付着させた後、組成物の厚いものでさえも別の硬化剤の添加をすることなく大気と単に接触させることによつて硬化しうる。

潮解促進剤は乾燥剤であるのが好ましく、かつ水溶性でなければならない。それは重合体 100 重量部について 0.5 乃至 50 重量部の量で存在せしめうる。アルカリ性材料、例えばアルカリ金属およびアルカリ土類金属酸化物、パーオキサイド、水酸化物および弱酸の塩がかかる有用な性質を有することが判つた。かかる目的に使用しうる化合物の若干の特別の例には酸化ナトリウム、過酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、酢酸ソーダ、炭酸ソーダ、りん酸ソーダ、モリブデン酸ソーダ、酸化カルシウム、酸化バリウム、過酸化カルシウム、過酸化バリウム、水酸化カルシウムおよび水酸化ストロンチウムがある。更に酸化バリウムは乾燥剤、潮解促進剤として異常に有効であることが判つた。また過酸化ナトリウム、過酸化カルシウムおよび過酸化バリウムの如きアルカリ金属およびアルカリ土類金属過酸化物が単一の乾燥、潮解硬化および促進剤として使用しうる。

使用しうる多くの硬化剤の中にはジエトローベン

ゼンの如き有機硬化剤、過酸化ナトリウム、ピロナトリウムフオスフェートパーオキサイド、炭酸ソーダパーオキサイドおよび過酸化ソーダの如きアルカリ金属およびアルカリ金属塩パーオキサイドを含む無機酸化物、カルシウムパーオキサイドおよび過酸化バリウムの如きアルカリ土類金属パーオキサイドおよび二酸化マンガンおよび過酸化亜鉛の如き他の金属酸化物および過酸化物がある。

一定の硬化剤は熱硬化または他の性質における材料変化をすることなく 177°C (350°F) の如き高温に長時間曝露されるのに耐える能力を有するテオブラストおよび硬化エラストマーの製造において特に非常に有効であることが判つた。かかる硬化剤は重クロム酸および重クロム酸のナトリウム、カリウムおよびアンモニウム塩を含めたクロム酸塩、重クロム酸塩およびトリクロム酸塩の如きクロム酸の可溶性の群を含む。溶解にしたときクロムを含有するアニオンを遊離するクロム酸の可溶性塩が本発明において使用できる。かかる塩は好ましくは重クロム酸カリの亜硫酸と等しいかまたはそれ以上の溶解度即ち 20°C で水 100 cc について約 12 g の溶解度を有すべきである。他のクロム酸塩、例えばリチウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウムおよびカルシウムクロム酸塩および重クロム酸塩、塩化クロム酸カリウム、重クロム酸第二鉄、重クロム酸ストロンチウムおよび亜鉛、銅、コバルトおよびニッケル重クロム酸塩を含む。有機クロメート、例えば三級ブチルクロメートおよびビクロメートおよびグアニジンクロメートおよびビクロメートも含む。またナトリウム、カリウムおよびストロンチウムトリクロメートの如きトリクロメートを含む。

硬化剤は少なくとも理論量を使用すべきであるが、ポリエーテル 100 重量部について約 3 乃至 20 部の範囲であることができる。更に好ましくはポリエーテル 100 重量部について約 3 乃至 10 部である。硬化剤のみを用いたポリエーテルを使用して生じた硬化組成物はポリエーテル約 97 重量%という多量を含意しうる。存在せしめたとき硬化の量は重合体 100 重量部について一般に約 2 乃至 5 部であり、水を用いるときは一般にこの下限である。充填材、顔料、樹脂、可塑剤、硬化剤等を含有する組成物中のポリエーテル含有率は約 40 乃至 97 重量%の範囲でありうる。

充填材、顔料および補強材例えば炭酸ソーダ、

(6)

特公 昭 46-3389

11

12

酸化鉄、アルミニウム粉末、二酸化けい素、クレイ、酸化亜鉛、カーボンブラック、レーヨンフロック、二酸化チタン等の量の添加および増加は一般に生成物のシヨア硬度、強靱性および引張り強度を増大させ、延伸率を低下させる。

金、銀、ガラス、樹脂被覆物品等に対する硬化組成物の接着性は各種の樹脂組成物およびプラスチック組成物を、一般に重量比 100 重量部に対し 50 部という大量も使用しうるが重量比 100 重量部について 1~20 部の比で加えることによつて、他の性質を破壊することなく大きく増大せしめうる。熱、水および薬品等に対する抵抗性により、本発明の組成物とともに使用するためのこの目的に対してフェノールおよびエポキシ樹脂が好ましい樹脂である。

本発明の組成物に使用しうる他の添加剤は可塑剤、例えば塩素化ジフェニールがある。これらの化合物は組成物の流動性を増大し、固体の分散性を改良する。可塑剤も延伸率を改良し、硬化組成物の硬度を低下させる。

参考例 1

密 封 剤	重量部	重量部
ポリエーテル(1)	—	100
ポリエーテル(2)	100	—
炭酸カルシウム	30	50
二酸化チタン	18	25

ブラックフィニッシュ粘度
(スピンドル No. 7, 2 r.p.m.)

粘性のたけ時間 (5)

49℃ (120°F)、100%
相対湿度での 24 時間硬化

硬化後 (70.4℃ (158°F) で
48 時間後の レックス硬度)

6061 アルミニウムに対する接着

49℃ (120°F) 相対湿度 100%
で 24 時間硬化

(5) MIL-S-7502

(6) MIL-S-7502 試験

(7) 約 28 のシヨア A 硬度に等しい。

(8) 約 19 のシヨア A 硬度に等しい。

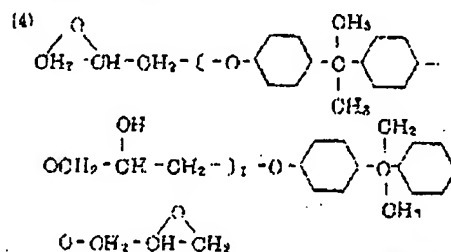
硬化速度は同じ条件の下でポリサルファイドを用いて得られた約 2 時間の硬化速度と比較した。硬化上昇は典型的なポリサルファイド材料配合物を用いて通常得られる硬化における 15 乃至 30 の上昇に僅かに匹敵した。

※カーボンブラック分散液	0.95	—
アロクロール 1254 (3)	35	35
酸化バリウム	5	5
過酸化カルシウム	11	11
δ トルエン	5	3
エビコート 1001 (4)	5	5

(1) 実施例 1 A~D の如くして作り、濾過したもの。

(2) 実施例 1 の A~D の如くして作り、濾過する代わりに水洗したもの。

(3) モンサント・ケミカル・コムパニー製の塩素化ジフェニール。



(シエル・ケミカル・コムパニー製エポキシ樹脂のメチルエチルケトン中の 80% 溶液)。

全成分をペイントミル中で混合し、得られた組成物を標的押し出しガン中で使用するのに適した密封カートリッジ中に入れた。時々所望によつてカートリッジの若干を試験パネル中に押し出した材料はゴム状組成物に硬化した。下記結果を得た。

9440 ポアズ	10000 ポアズ
8 時間	1.6 時間
深さ 3.18 cm (1.25 インチ) (7) (レックス 24)	3.18 cm (1.25 インチ) (8) (レックス 15)
レックス 29	レックス 20
907 g (2 ポンド)	2721.6 g (6 ポンド)
接着	低品位接着

参考例 2

ボツティング混合物および工業用密封剤
重量部
ポリエーテル (実施例 1 A~D で 100 部とした)

(7)

特公 昭46-3389

13

14

	重量部
ステアリン酸	0.06
ステアリン酸亜鉛	0.07
過酸化鉛(工業用)	14.80
酸化バリウム	6.00
水	2.00
硬化時間(MIL-S-7502)	15分
ショアA硬度(MIL-R-2065)	15
後硬化(70.4℃(158°F)、 48時間後、ショアA硬度)	20
水分吸収 24時間	2%

本配合物の後硬化における上昇はポリサルファイドを用いて得られるものよりも非常に小さかつた。結果はまたポリエーテル配合物の耐水性がポリサルファイドと同じ程度であることを示した。

例 3

ポツティング混合物および一次密封剤

	重量部
ベース	
ポリエーテル(実施例1のA~D で作った)	352
カーボンブラック	54
液体コールドール	580
水	43
促進剤	
液体コールドール	668
カーボンブラック	227
電クロム酸ソーダ	77
硫黄	3
水	54
付与寿命(MIL-S-7502)	40分
ショアA硬度(MIL-R-3065)	35
後硬化(70.4℃(158°F)で 4時間後ショアA硬度)	40
接合(インターリム・フエダラル・ スペシャル SS-S-00200A)	42.18kg/cm ² (60 psi)

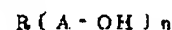
燃料抽出(インターリム・フエダラル・スペシャル SS-S-00200A) + 2.29%
弾性(インターリム・フエダラル・
スペシャル SS-S-00200A) 96%

5 弾性はポリサルファイド配合物で通常得られる弾性の70%に匹敵した。

この種の配合における後硬化上昇はポリサルファイドに比し非常に小さかつた。

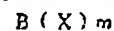
特許請求の範囲

10 1 一般式



(式中Rは2~4個の炭素原子数2乃至6を有する飽和脂肪族炭化水素残基を示し、Aは保護単位約2乃至200を有し、各単位中に2乃至4の炭

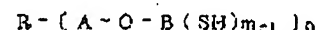
15 素原子数を有するポリアルキレンオキサイド単位を示し、nは2乃至4の整数を示す)を有する多価アルコールを分散液の形でアルカリ金属と反応させた金属アルコキサイドを形成し、このアルコキサイドを60℃(140°F)を越えない温度で、24時間を越えない時間このアルコキサイドと本質的に完全に反応する能力を有する一般式



(式中Xはハロゲンを示し、mは2乃至4の数を示し、Bは有機残基を示す)を有するポリハロ有

25 機化合物と反応させ、得られたアルコキサイドのハロゲン誘導体をチオ尿素または硫代水素ナトリウムと反応させ、チオ尿素を用いた時は反応生成物をアルカリ性化合物で加水分解し過剰のアルカリ度を酸性化合物で中和することを特徴とする一

30 般式



(式中R、A、B、mおよびnは前述したとおりである)を有するメルカプタン末端停止ポリエーテルの製造法。